

Vzácný allanpringit - produkt alterace fluorwavellitu z lomu Milina u Zaječova (Česká republika)

Rare allanpringite - alteration product of fluorwavellite from Milina quarry near Zaječov (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA^{1)*}, VÁCLAV ZEMEK²⁾ A RADANA MALÍKOVÁ¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*email: lubos.vrtiska@nm.cz

²⁾Domašín 48, 258 01 Vlašim

VRTIŠKA L, ZEMEK V, MALÍKOVÁ R (2020) Vzácny allanpringit - produkt alterace fluorwavellitu z lomu Milina u Zaječova (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 28(1): 126-131 ISSN 2570-7337

Abstract

A very rare phosphate allanpringite was found in the abandoned quarry Milina near Zaječov, Czech Republic in Ordovician sediments of the Barrandian area. Allanpringite forms yellow powder and earthy aggregates. In a more detailed study using SEM microscope, allanpringite forms rod-shaped and tabular crystals. Its origin is associated with alteration of fluorwavellite. Empirical formula of the allanpringite is $(\text{Fe}_{2.70}\text{Al}_{0.24})_{\Sigma 2.94}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.83} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and refined unit-cell parameters are a 9.774(5), b 7.361(3), c 17.826(8) Å, β 92.2(6)° and V 1281.5(9) Å³. Allanpringite was found in association with jarosite, variscite and partly altered fluorwavellite.

Key words: allanpringite, fluorwavellite, jarosite, phosphate occurrence, chemical composition, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, Ordovician sediments, Milina, Czech Republic

Obdrženo 27. 4. 2020; přijato 5. 6. 2020

Úvod

Vzácný sekundární monoklinický fosfát trojmocného železa - allanpringit, $\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, byl jako nový minerální druh popsán Kolitschem et al. (2006). Typovou lokalitou je opuštěný železnorudný důl Mark u Essershausenu v Německu, kde byl allanpringit nalezen v haldovém materiálu. Minerál byl pojmenován po australském mineralogovi Allanu Pringovi. Typová lokalita byla donedávna zároveň jediným známým výskytem na světě. V loňském roce byla nově publikována data pro allanpringit z historických vzorků fosfátů z Krušné Hory u Berouna (Vrtiška et al. 2019), kde tvoří žluté práškovité agregáty, které vyplňují prostory mezi alterovanými jehlicemi bílého fluorwavellitu. V rámci výzkumu sekundárních fosfátových mineralizací České republiky byl nově zjištěn také na vzorku s fluorwavellitem, variscitem a jarositem z historického lomu Milina u Zaječova.

Geologie lokality

Historický kamenolom s výskytem allanpringitu (obr. 1) se nachází na nenápadném hřbítku Milina s kótou 563 m n. m. mezi Olešnou a Zaječovem (GPS souřadnice 49°46'18.099"N 13°48'52.232"E) cca 10 km jz. od Hořovic. Tento lom je mineralogům znám více než 130 let převážně hojným výskytem hydratovaných fosfátů vázaných na pukliny v ordovických sedimentech. Bližší informace o zdejších minerálech včetně nově zjištěného jarositu shrnují Černý et al. (2015). Z geologického hlediska spadá Milina do tepelsko-barrandienské oblasti, která je zde reprezentována především svrchně

kambrickými andezity, bazalty a jejich pyroklastiky náležícími strašickému komplexu, ordovickými bazalty (diabasy), pyroklastiky a tufy komárovského vulkanického komplexu a dále ordovickými sedimenty zastoupenými převážně křemennými pískovci, slepenci, silicity a jílovými břidlicemi. Samotná lokalita byla v minulosti otevřena několika menšími, v současné době zašlými zalesněnými lomy (obr. 2 a 3), které odkrývají nejvyšší část třenicového souvrství, celou mocnost milinského a spodní část klabavského souvrství. Vznik těchto souvrství časově spadá do období spodního ordoviku. Třenicové souvrst-



Obr. 1 Zjednodušená mapa s vyznačením pozice lokality Milina (zdroj www.mapy.cz).

ví je zde zastoupeno převážně světlými šedozelenými hrubozrnnými drobami. Milinské souvrství, které zde dosahuje mocnosti asi 20 m, je tvořeno lavicemi a deskami šedozelených a hnědočervených silicitů, navzájem oddělených tenkými vložkami jemnozrnných drob. V nadloží těchto hornin vystupuje asi 5 m mocný sled rudohnědých drob, které směrem vzhůru přecházejí do rudohnědých prachovců klabavského souvrství (Mergl, Vohradský 2000).

Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Fotografie ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) byly pořízeny na elektronovém skenovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).



Obr. 2 Poloha ordovických hornin s výskytem allanpringitu v lomu Milina. Foto P. Jakubův, 1995.



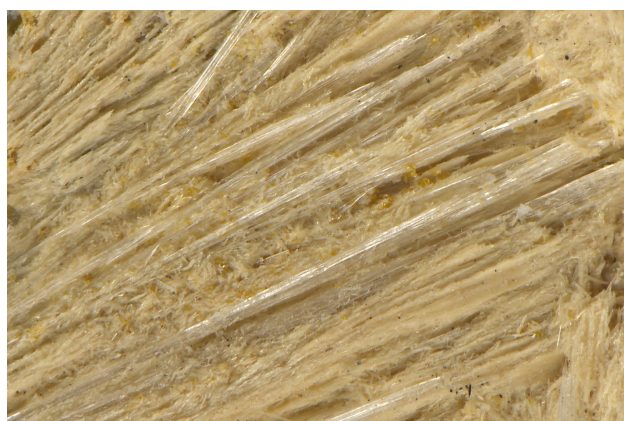
Obr. 3 Výchozy ordovických hornin v zašlém lomu Milina. Foto P. Černý, listopad 2017.



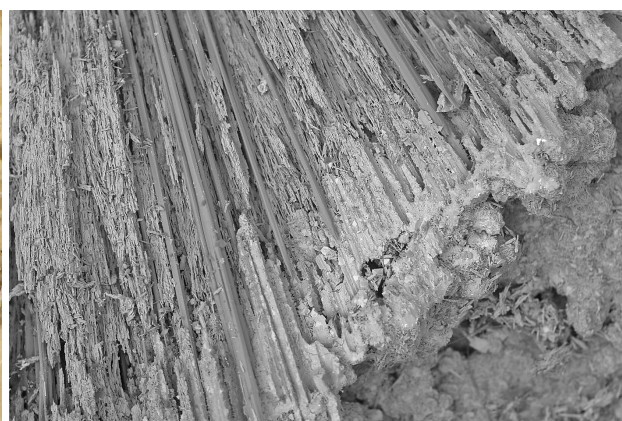
Obr. 4 Radiálně paprscité agregáty fluorwavellitu z větší části nahrazeného okrovým allanpringitem spolu s bílými koncentrickými agregáty variscitu. Šířka záběru 30 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 5 Číré jehlicovité krystaly fluorwavellitu alterované na okrový allanpringit. Šířka záběru 13 mm, foto L. Vrtiška.



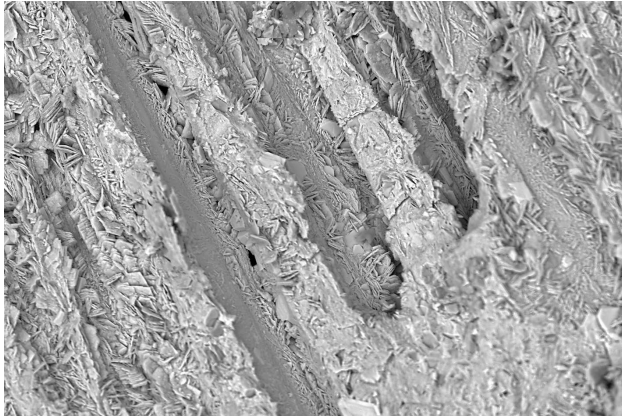
Obr. 6 Okrový allanpringit obrůstající nebo nahrazující jehlicovité krystaly fluorwavellitu. V dutinách mezi jehlicemi jsou patrné velmi drobné krystaly oranžového jarositu. Šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



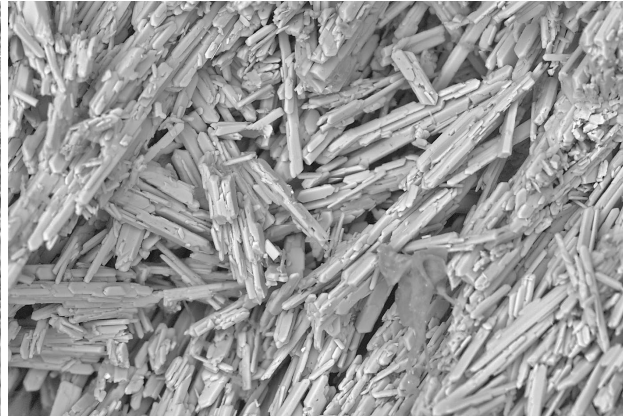
Obr. 7 Jehlice fluorwavellitu obrůstane či nahrazené kruskami a tyčinkovitými agregáty allanpringitu. Šířka záběru 1.9 mm, BSE foto L. Váchová.

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu

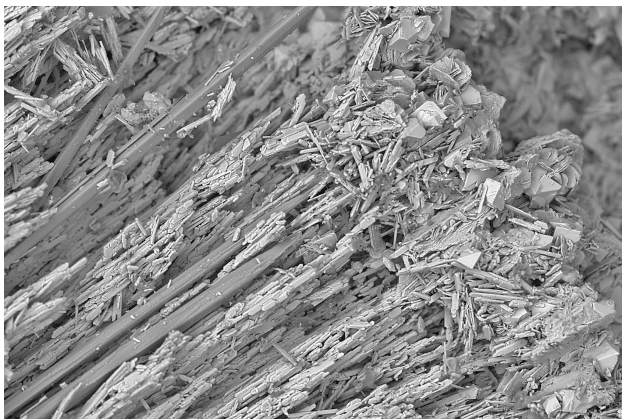
křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a zpřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly



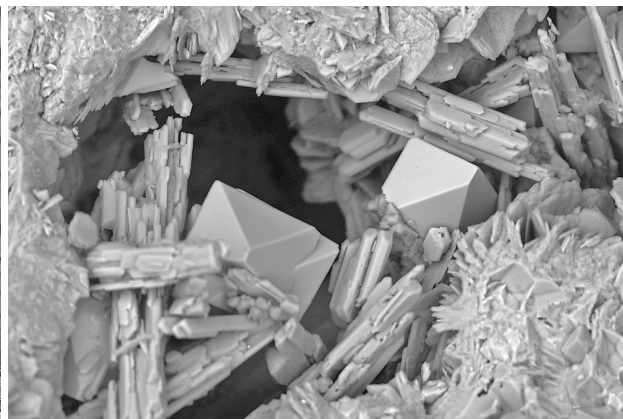
Obr. 8 Negativy po jehlicovitých krystalech (fluor)wavellitu tvořené krustami složenými z tabulkovitých krystalů allanpringitu. Šířka záběru 250 μm , BSE foto L. Váchová.



Obr. 9 Tyčinkovité agregáty složené z tabulkovitých krystalů allanpringitu. Šířka záběru 210 μm , BSE foto L. Váchová.



Obr. 10 Jehlice fluorwavellitu obrůstané či nahrazené krustami a tyčinkovitými agregáty allanpringitu s dipyramidálními krystaly jarositu. Šířka záběru 500 μm , BSE foto L. Váchová.



Obr. 11 Dipyramidální krystaly jarositu s tyčinkovitými agregáty allanpringitu. Šířka záběru 150 μm , BSE foto L. Váchová.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data allanpringitu z Miliny

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
0	0	2	8.828	100	8.907	2	2	1	2.891	4	2.889	3	3	1	1.9428	<1	1.9428
-1	0	1	8.641	25	8.706	3	1	2	2.797	5	2.794	3	3	2	1.9036	<1	1.9044
1	0	1	8.361	24	8.429	-2	2	3	2.661	2	2.659	4	0	6	1.8509	1	1.8514
1	1	0	5.840	4	5.878	2	2	3	2.611	3	2.610	-3	2	7	1.7859	<1	1.7864
0	1	2	5.709	<1	5.674	0	2	5	2.5658	<1	2.5597	-1	4	2	1.7747	<1	1.7746
-1	0	3	5.133	8	5.162	-2	2	4	2.4790	1	2.4794	3	2	7	1.7360	<1	1.7359
-1	1	2	4.958	9	4.959	2	2	4	2.4269	2	2.4274	-5	2	2	1.7054	<1	1.7047
1	1	2	4.861	24	4.855	-1	3	1	2.3598	1	2.3615	-5	2	3	1.6724	1	1.6721
0	0	4	4.429	13	4.453	-3	1	5	2.3238	1	2.3250	-3	3	6	1.6531	<1	1.6530
1	1	3	4.107	<1	4.130	-4	1	1	2.3094	1	2.3089	2	2	9	1.6241	1	1.6244
2	1	0	4.053	1	4.069	-1	3	3	2.2169	1	2.2159	3	4	0	1.6014	1	1.6019
0	2	0	3.698	<1	3.680	2	3	1	2.1691	3	2.1714	-3	4	2	1.5812	1	1.5818
-1	1	4	3.585	3	3.590	2	1	7	2.1285	<1	2.1273	2	2	10	1.5080	<1	1.5080
0	1	5	3.212	24	3.207	-1	1	8	2.0994	5	2.0984	4	3	6	1.4780	1	1.4778
3	0	1	3.181	2	3.181	2	3	3	2.0465	2	2.0452	-1	5	1	1.4510	<1	1.4515
-2	1	4	3.063	1	3.053	4	2	0	2.0363	2	2.0346	-1	5	2	1.4376	<1	1.4379
-1	2	3	3.000	1	2.997	-1	3	5	1.9873	2	1.9874	4	0	10	1.4139	<1	1.4135
2	2	0	2.943	1	2.939	3	3	0	1.9584	2	1.9594						

zprecizněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení studovaných fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha, analytik Z. Dolníček). Podmínky měření: WD analýza 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 5 μm . Použité standardy: apatit (PK α , CaK α), sanidin (SiK α , AlK α , KK α), klinoklas (AsL α), albit (NaK α), diopsid (MgK α), celestin (SK α , SrL α), rodonit (MnK α), Sn (SnL α), halit (ClK α), TiO₂ (TiK α), vanadin (PbM α), UO₂ (UM α), Th (ThM α), Bi (BiM α), hematit (FeK α), chalkopyrit (CuK α), Co (CoK α), ZnO (ZnK α), baryt (BaL β), LiF (FK α), Cr₂O₃ (CrK α), BN (NK α), YVO₄ (YL α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.06 hm. % vyjma Th, Zn a As, u nichž jsou cca 0.1 - 0.2 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Allanpringit

Vzorek s allanpringitem a doprovodnými minerály nalezl v roce 1995 druhý autor (VZ) v zarostlém lomu Milina (obr. 2 a 3). Allanpringit na vzorku zelenošedé droby tvoří žluté, zdánlivě práškovité agregáty, které obrůstají či zcela nahrazují jehlicovité krystaly radiálně paprscitého fluorwavelitu (obr. 4-6). Allanpringit tak místy zachovává tvar těchto agregátů, které dosahují velikosti do 12 mm v průměru. Při studiu vzorku ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) je patrné, že allanpringit tvoří perimorfózy po jehlicích fluorwavelitu v podobě krust, složených z drobných tabulkovitých krystalů o velikosti okolo 10 μm (obr. 7 a 8). Tyto idiomorfnní krystaly také částečně vyplňují prostory mezi perimorfózami. Tenké tabulovité krystaly místy srůstají do tyčinkovitých agregátů většinou subparalelních s relikty fluorwavelitových jehlic (obr. 9). Nejmladším minerálem studované asociace je jarosit, který tvoří dipyramidální, dokonale omezené krystaly do velikosti 30 μm , které narůstají na allanpringit (obr. 10 a 11).

Rentgenová prášková data allanpringitu z Miliny (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (Kolitsch et al. 2006). Zprecizněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji.

Při podrobném studiu chemického složení allanpringitu z Miliny (tab. 3) byly v kationtové pozici zjištěny

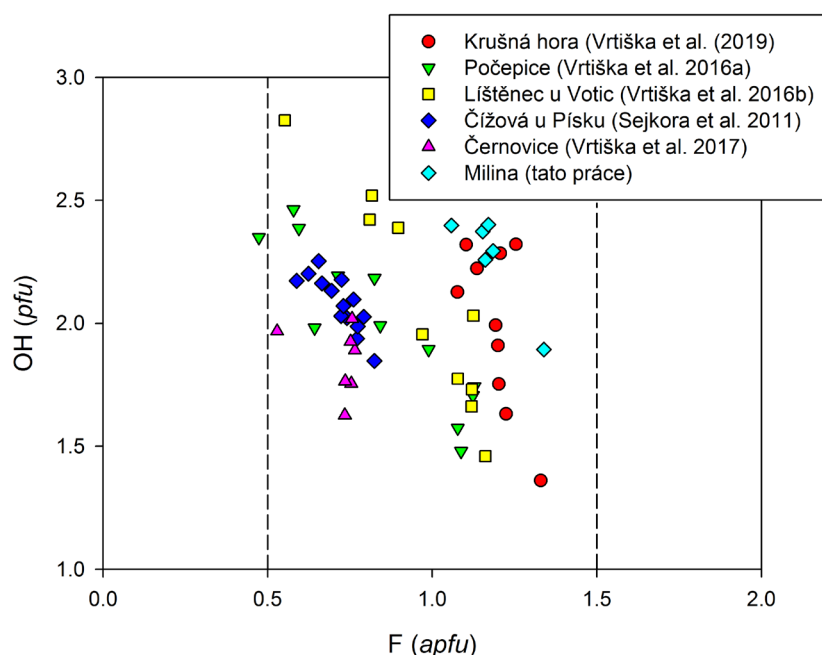
vedle dominantního Fe³⁺ (2.65 - 2.76 *apfu*), také zvýšené obsahy Al (0.18 - 0.28 *apfu*) a minoritní obsahy Ca (do 0.003 *apfu*). V aniontové pozici byl zjištěn pouze P. Empirický vzorec allanpringitu z Miliny lze na bázi P = 2 *apfu* (průměr sedmi bodových analýz) vyjádřit jako (Fe_{2.70}Al_{0.24})_{Σ2.94}(PO₄)_{2.00}(OH)_{2.83}·5H₂O.

Tabulka 2 Parametry základní cely allanpringitu pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/n

	tato práce	Kolitsch et al. (2006)	Vrtiška et al. (2019)
<i>a</i> [Å]	9.774(5)	9.777(3)	9.778(2)
<i>b</i> [Å]	7.361(3)	7.358(2)	7.352(3)
<i>c</i> [Å]	17.826(8)	17.830(5)	17.833(4)
β [°]	92.2(6)	92.19(4)	92.17(4)
<i>V</i> [Å ³]	1281.5(9)	1281.7(6)	1281.1(7)

Tabulka 3 Chemické složení allanpringitu z Miliny (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
CaO	0.03	0.03	0.00	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03
Fe ₂ O ₃	45.28	44.83	44.44	45.45	44.67	45.79	46.71	45.06
Al ₂ O ₃	2.54	2.98	2.94	2.37	2.63	1.93	2.56	2.40
P ₂ O ₅	29.78	29.41	29.80	29.88	29.56	29.47	30.69	29.68
H ₂ O*	24.24	24.23	24.16	24.23	24.03	24.01	24.97	24.07
total	101.88	101.48	101.34	101.96	100.92	101.24	104.97	101.24
Ca ²⁺	0.002	0.003	0.000	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Fe ³⁺	2.703	2.710	2.651	2.704	2.686	2.762	2.706	2.699
Al ³⁺	0.238	0.282	0.275	0.221	0.248	0.182	0.232	0.225
Σ	2.943	2.994	2.926	2.927	2.937	2.948	2.941	2.927
P ⁵⁺	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH ⁻	2.826	2.981	2.777	2.780	2.808	2.840	2.820	2.777
H ₂ O	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000



Obr. 12 Graf obsahů F (*apfu*) vs. OH (*apfu*) při bázi přepočtů na 2 *apfu* P pro fluorwavelit z Miliny (tato práce), Krušné Hory (Vrtiška et al. 2019), Černovic (Vrtiška et al. 2017), Počepic (Vrtiška et al. 2016a), Lištěnce u Votic (Vrtiška et al. 2016b) a Čížové u Písku (Sejkora et al. 2011); čárkovanou linií vyznačeny formální hranice pro wavellit/fluorwavelit.

výskyt na světě. Oba předchozí výskyty (Esserhausen v Německu a Krušná hora u Berouna) jsou na železno-rudných ložiscích na puklinách železné rudy, na rozdíl od Miliny, kde se allanpringit vyskytl na puklině droby. Ve všech případech se jedná o produkt alterace wavellitu, respektive fluorwavellitu, o čemž v případě vzorku z Miliny svědčí také tvary agregátů nově tvořeného allanpringitu, které zachovávají původní charakter radiálně paprscitých agregátů fluorwavellitu, včetně jeho reliktní. Vzácnost výskytu, respektive známých lokalit tohoto minerálu, lze pravděpodobně vysvětlit na základě jeho vizuální podobnosti s jarositem, práškovitým *limonitem* nebo jinými železem zbarvenými práškovitými minerály (především jílovými minerály).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat RNDr. Zdeňku Dolníčkovi Ph.D. z Národního muzea v Praze za spolupráci při laboratorním studiu. Dále pak Ing. Lence Váňkové z Národního muzea v Praze za zhotovení BSE fotografií. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (DKRVO 2019-2023/1.II.b, 00023272).

Literatura

- ČERNÝ P, ČERNÝ P, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, EXNAR P (2015) Jarosit a doprovodné minerály z opuštěného lomu Milina u Zaječova (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 24(2): 242-246
- FEISTMANTEL K (1852) Vereinsangelegenheiten - Versammlung am 19. November. Lotos 2: 235
- FEISTMANTEL K (1853) Beitrag zur Kenntniss dem Gegend von Krušna Hora. Lotos 3: 135
- KAMPF AR, ADAMS PM, BARWOOD H, NASH BP (2015) Fluorwavellite, IMA 2015-077. CNMNC Newsletter 28, 1862; Mineral Mag 79: 1859-1864
- KAMPF AR, ADAMS PM, BARWOOD H, NASH BP (2017) Fluorwavellite, $Al_3(PO_4)_2(OH)_2F \cdot 5H_2O$, the fluorine analogue of wavellite. Am Mineral 102: 909-915
- KOLITSCH U, BERNHARDT HJ, LENGAUER CL, BLASS G, TILLMANN E (2006) Allanpringite, $Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite. Eur J Mineral 18: 793-801
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011
- MERGL M, VOHRADSKÝ P (2000) Vycházky za geologickými zajímavostmi Plzně a okolí. Koura, 272s. Mariánské Lázně
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J T Armstrong, ed.) 104-106, San Francisco Press, San Francisco
- SEJKORA J, ČÍCHA J, JEBAVÁ I (2011) Minerální asociace fosfátů z Čížové u Písku (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 19(1): 1-26
- VRTIŠKA L, LOUN J, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016a) Fluorwavellit a variscit z Počepic u Sedlčan (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 285-297
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016b) Zajímavý výskyt fosfátů v okolí Líštence u Votic (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(1): 114-131
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2019) Studium sekundárních fosfátů s allanpringitem a tvrdýtem z opuštěného ložiska železných rud Krušná hora u Berouna (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 231-246
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, KADLEC T (2017) Revize a nové nálezy fosfátů na historickém nalezišti Černovice u Tábora (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 277-305